

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-175959

(43) 公開日 平成11年(1999) 7 月 2 日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

G 1 1 B 5/716

G 1 1 B 5/716

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平9-339151

(22) 出願日 平成 9 年(1997) 12 月 9 日

(71) 出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町 1 丁目14番10号

(72) 発明者 佐々木 賢二

栃木県芳賀郡市貝町赤羽2606 花王株式会  
社研究所内

(72) 発明者 楳 和男

栃木県芳賀郡市貝町赤羽2606 花王株式会  
社研究所内

(74) 代理人 弁理士 羽鳥 修 (外 1 名)

(54) 【発明の名称】 磁気記録媒体

(57) 【要約】

【課題】 記録周波数全域で高出力が得られ、特に高域での出力特性を改善し、高密度記録に優れ、高容量化に適しており、かつエラーレートの良好な磁気記録媒体を提供する。

【解決手段】 支持体上に乾燥厚み 0. 5  $\mu$  m 以下の下層と、その上に強磁性粉末が結合剤に分散されてなる乾燥厚み 0. 3  $\mu$  m 以下の上層磁性層を具備する磁気記録媒体において、上記下層は磁性粉末と結合剤を含有し、長手方向における、角型比が 0. 8 以上、S F D が 0. 4 以下、残留磁束密度が  $5 \times 10^{-2}$  T 以上であることを特徴とする磁気記録媒体。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に乾燥厚み  $0.5 \mu\text{m}$  以下の下層と、その上に強磁性粉末が結合剤に分散されてなる乾燥厚み  $0.3 \mu\text{m}$  以下の上層磁性層を具備する磁気記録媒体において、

上記下層は磁性粉末と結合剤を含有し、長手方向における、角型比が  $0.8$  以上、SFD が  $0.4$  以下、残留磁束密度が  $5 \times 10^{-2} \text{T}$  以上であることを特徴とする磁気記録媒体。

【請求項 2】 上記下層に含まれる強磁性粉末が、板面に対して垂直な方向に磁化容易軸を有する平板状の六方晶系強磁性粉末で、板径が  $10 \sim 90 \text{nm}$  であり、その保磁力が  $135 \sim 260 \text{kA/m}$ 、かつ飽和磁化が  $30 \sim 70 \text{Am}^2/\text{kg}$  である請求項 1 に記載の磁気記録媒体。

【請求項 3】 上記上層磁性層に含まれる強磁性粉末が長軸長  $0.05 \sim 0.25 \mu\text{m}$  の針状強磁性粉末で、その保磁力が  $125 \sim 200 \text{kA/m}$ 、かつ飽和磁化が  $120 \sim 170 \text{Am}^2/\text{kg}$  である請求項 1 に記載の磁気記録媒体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は 2 層以上の磁性層を有する磁気記録媒体に関し、更に詳しくは記録周波数全域で高出力が得られ、特に高域での出力特性を改善し、高記録密度に適した長手記録方式の磁気記録媒体に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、磁気記録媒体の高記録密度化への要求が高まり、これに伴い記録波長が次第に短くなってきている。このため、磁性層を複層化することにより記録周波数全域に亘って出力特性を向上させることが行われている。

【0003】例えば下層を磁性層とすることにより記録周波数全域に亘って出力特性を向上させる提案が多くなされている。これらの提案では、上層磁性層を高域特性に適したものにし、かつ下層磁性層を低域特性に適したものに、記録周波数全域に亘る出力特性の向上を図っている。具体的には、上層磁性層の保磁力を高くし、かつ下層磁性層の保磁力を低くする方法や、上層磁性層にはノイズレベルの低下を目的として長軸長の短い磁性粉末を使用し、下層磁性層には低域特性の向上のため長軸長の長い磁性粉末を使用する方法が知られている。しかし、下層磁性層によって低域特性を向上させるためには下層磁性層の残留磁束密度 ( $B_r$ ) を高くする必要があるが、このために反磁界によって高域特性が低下してしまうという問題があった。このように、上層磁性層／下層磁性層の設計では、記録周波数全域に亘って満足のいく出力特性を得ることは困難であった。

【0004】一方、下層を非磁性層となし上層の磁性層

を薄膜化することによって、高域の特性を向上させる方法も知られている。この方法は下記の考え方に基づいている。即ち、記録波長が短くなっていくと、媒体が磁化されたときに生じる減磁界が大きくなって磁化が弱まり、再生出力が減少するという自己減磁が生じる。また、記録波長が短くなると磁化が回転状になり、媒体内部で閉ループをつくってしまい、媒体外部に発生する漏れ磁束が減少して再生出力が減少する記録減磁が生じる。このように記録波長が短くなっていくと、自己減磁や記録減磁のために再生出力が減少する。これに対して、磁性層を  $0.3 \mu\text{m}$  以下の非常に薄い薄膜にすると、自己減磁や記録減磁の影響を小さくすることができ、高域の特性が向上する。しかし、磁性層を  $0.3 \mu\text{m}$  以下の薄膜にすると、十分な潤滑剤が保持できず耐久性が悪化することや、帯電防止粉末を十分に添加できないために、表面電気抵抗が高くなる等の問題が生じる。また、磁性層を製造する塗布工程において、塗料の塗布量を減らさなければならず、そのため十分なレベリングができず表面性の悪化や塗布欠陥が生じる等の問題が生じる。このように磁性層を薄膜化することにより生じる上記問題に対し、支持体と薄い磁性層の間に非磁性の厚い下層を設けることにより、表面性の悪化による電磁変換特性の悪化、耐久性の悪化、表面電気抵抗の悪化を改善し、磁性層を薄膜化したときの本来の効果（自己減磁や記録減磁の減少）の発現を図るという考え方である。

【0005】上述の方法の具体例としては、特開平 4 - 3 2 5 9 1 7 号公報に記載されている、非磁性支持体上に下層非記録層を設け、下層非記録層が湿潤状態のうちに同時又は逐次に上層記録層を設け、下層非記録層の分散液と上層記録層の磁性塗料とのチキソトロピー性を近似させることによって、塗布時の界面の乱れを無くして塗布欠陥を無くし、歩留まりを向上させ、耐久性、電磁変換特性を向上させる方法が挙げられる。

【0006】しかしながら、磁性層を薄膜化することによって自己減磁や記録減磁を減少させ出力の低下を極力少なくし、記録密度を向上させる方法では、高域での出力特性は若干良くなるものの記録周波数全域に亘る出力特性は未だ十分なものではなかった。

【0007】また磁気テープの分野においては、記録容量を高めるために媒体厚みを薄くすることが要求されている。具体的には、支持体となるベースフィルムの厚みと下層の厚みを薄くすることの要求である。ベースフィルムは薄いものでも剛性を適度に選べば媒体の剛性を十分に保つことができるが、下層は従来通りでただ単に厚みを薄くしただけでは剛性が不十分になってしまう。このことにより出力特性が不十分なものになってしまう。また、そのような媒体は、エラーレートも大きくなってしまふことを本発明者らは見出した。

【0008】従って、本発明の目的は、記録周波数全域で高出力が得られ、特に高域での出力特性を改善し、高

密度記録に優れ、高容量化に適しており、かつエラーレートの良好な磁気記録媒体を提供することにある。

#### 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意検討した結果、下層磁性層の乾燥厚みを $0.5\mu\text{m}$ 未満という薄層化したときに、下層に強磁性粉末を配合して特定の磁気特性とすることで、上記目的が達成し得ることを知見した。

【0010】本発明は、上記知見に基づきなされたもので、支持体上に乾燥厚み $0.5\mu\text{m}$ 以下の下層と、その上に強磁性粉末が結合剤に分散されてなる乾燥厚み $0.3\mu\text{m}$ 以下の上層磁性層を具備する磁気記録媒体において、上記下層は磁性粉末と結合剤を含有し、長手方向における、角型比が $0.8$ 以上、SFDが $0.4$ 以下、残留磁束密度が $5 \times 10^{-2}\text{T}$ 以上であることを特徴とする磁気記録媒体を提供するものである。

#### 【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の磁気記録媒体は、支持体と、この支持体上に位置する下層と、該下層上に位置する最上層としての上層磁性層とから少なくともなる。また、支持体の裏面には、必要に応じてバックコート層が設けられる。更に、本発明の磁気記録媒体には、上記した支持体、下層、上層磁性層及びバックコート層以外に、更に、支持体と下層又はバックコート層との間に設けられるプライマー層や、長波長信号を使用するハードシステムに対応してサーボ信号等を記録するために設けられる他の磁性層等の他の層を設けてもよい。

【0012】本発明の磁気記録媒体は、下記の点に特徴を有するものである。下層の乾燥厚みが $0.5\mu\text{m}$ 未満、長手方向における、角型比が $0.8$ 以上、SFD(Switching Field Distribution)が $0.4$ 以下、残留磁束密度が $5 \times 10^{-2}\text{T}$ 以上である。

【0013】そして、上述の特徴を有する本発明の磁気記録媒体では、記録周波数全域で高出力が得られ、特に高域での出力特性を改善し、高密度記録に優れ、高容量化に適しており、かつエラーレートの良好なものとなる。

【0014】本発明の磁気記録媒体が上述の特徴を有することによって、上述の効果が奏される理由は必ずしも明らかではないが、下層中の磁性粉末が磁気的な引力で3次元的に強固な構造を形成し、これによって下層の剛性が増し、出力特性の向上とエラーレートの改善をもたらしているものと考えられる。下層の残留磁束密度が $5 \times 10^{-2}\text{T}$ 未満では剛性が弱くなり、エラーレートが大きくなることから、上記推察は支持される。また、本発明の構成によって、副次的に以下の作用により出力特性が向上しているものと思われる。

【0015】即ち、記録された媒体から信号を読み出す原理は電磁誘導現象である。記録された媒体からの漏れ

磁束が媒体上にあるヘッド内のコイルを通り、それが媒体の移動によって変化するために電磁誘導によってコイルに再生電圧が発生する。つまり、再生出力は磁束の時間変化に比例し、また換言すれば、磁束の走行方向の変化量、特にヘッドギャップが小さい場合、これは媒体から外部に漏れる磁束の垂直成分に比例する。従って、再生出力は媒体内の磁化の変化量が大きいほど高くなり、すなわち磁化転移が急峻であればあるほど高くなる。

【0016】記録波長が短くなると、上記磁化転移領域には自己減磁が大きく働くため、磁化が低下し、また磁化転移領域が押し上げられる。その結果、磁化転移が急峻でなくなり、再生出力も低下する。また、当然、記録密度を上げていくことも困難となっていく。従来はこの自己減磁を少なくするために、上述の通り磁性層を薄膜化することが行われていたが、この方法には上述した通りの問題があった。

【0017】ところで、上記磁化転移領域での磁化の状態を考えると、磁性層の内部から表面側では上向きの磁化が発生し、磁性層の下部は少なからず下向きの磁化が発生している。この磁性層の下に膜厚が薄い下層磁性層を存在させれば、下層からの上向きの磁化により、上層磁性層の下部の下向きの磁化は上向きの磁化に転じ、より大きい上向きの磁化が発生することになる。これによりこの磁化転移領域を通過するヘッドにより大きい磁化が通り、ヘッド内のコイルにより大きい再生電圧が発生することになる。

【0018】下層に磁性層を設けることは結局のところ、磁性層の厚みを増すことになると考えるかもしれない。しかしながら、本発明の特徴は、下層磁性層の磁気特性をより高密度記録に適した、即ち、磁化遷移幅は小さい媒体で、かつ $0.5\mu\text{m}$ 未満の薄膜にすることにある。そうすることにより、磁気ヘッドから遠く離れていても下層の磁化遷移領域が狭くなり、上層の磁化遷移領域を垂直方向に磁化することができる。

【0019】ここで、磁気ヘッドから距離の離れた下層磁性層からの磁束が果して高密度記録の出力に影響があるのかということが問題となる。これは、磁化遷移領域から生じる垂直方向の磁束の分布が距離の離れた磁気ヘッドのギャップにおいては走行方向に拉がってしまい、低密度の記録にしか効果的でないと考えられるからである。しかしながら、下層からの磁界により上層が磁化され、その磁化によって磁気ヘッドまで影響が伝わるのであるから、上層の透磁率の分布が重要な役割を果たすことに注意しなければならない。上層の垂直方向の透磁率は上層の磁化遷移領域においてはその磁化の不安定のために特に大きくなることに注意する必要がある。このことにより、下層の磁化遷移領域から発生する磁束は上層の磁化遷移領域で集中し、高密度記録にも充分寄与するのである。

【0020】上述のように、本発明は下層を高記録容量

に適した構成にすることにより、下層から垂直方向の磁化が強く、これにより上層磁性層の磁化遷移領域を鋭くすることができ、これにより、周波数全域に亘っての出力特性の向上、特に高域特性を向上させることができるもので、従来下層が低域特性の向上だけを狙ったものとは全く異なるものである。

【0021】また、本発明では、下層の長手方向における、角型比が0.8以上、SFDが0.4以下、残留磁束密度が $5 \times 10^{-2}$ T以上である。これら長手方向における諸特性が、上記範囲を逸脱した場合には、下層の剛性が不十分となり、エラーレートが増大するが、加えて下層から上向き（即ち、上層磁性層の向き）に出る磁化の分布がブロードになり、磁化転移が緩やかになる結果、高域の再生出力の向上が不十分となる。

【0022】本発明では、上述のように、下層の長手方向の角型比は0.8以上、好ましくは0.9以上である。また、長手方向のSFDは0.4以下、好ましくは0.01~0.3である。このSFDの好ましい下限値に特に制限はなく、0に近いほど好ましいが、強磁性粉末の形状のばらつきや配向状態の分布の点から、その下限値は0.01程度である。更に、長手方向の残留磁束密度は $5 \times 10^{-2}$ T以上、好ましくは $6 \times 10^{-2} \sim 5 \times 10^{-1}$ T、特に $6 \times 10^{-2} \sim 3 \times 10^{-1}$ Tである。これらの長手方向の諸特性を上記範囲とするには、例えば用いる強磁性粉末の種類や配合量を適切に選択したり、該強磁性粉末の分散状態や配向状態を適切にコントロールすればよい。

【0023】本明細書において、「長手方向」とは、磁気記録媒体の記録方向を意味する。但し、ヘリカルスキューン記録方式の磁気テープの場合には、テープの長手方向も含まれる。また、「垂直方向」とは、磁気記録媒体の記録面と直角の方向を意味する。

【0024】下層は、上層磁性層に隣接して設けられており、強磁性粉末及び非磁性粉末が結合剤に分散されて形成されている磁性を有する層である。

【0025】上述の特徴を有する本発明の磁気記録媒体の詳細について更に説明する。先ず、上層磁性層は、磁気記録媒体の最上層としての層であり、強磁性粉末が結合剤に分散されて形成されている。その他、非磁性粉末、研磨材、潤滑剤、硬化剤、カーボンブラック等が適宜配合される。これら各成分は特開平9-35246号公報に記載のものを使用できる。

【0026】上記強磁性粉末としては、鉄を主体とする強磁性金属粉末が好ましい。上記強磁性金属粉末としては、金属分が50重量%以上であり、該金属分の60%以上が鉄である強磁性金属粉末が挙げられる。該強磁性金属粉末の具体例としては、例えばFe-Co、Fe-Ni、Fe-Al、Fe-Ni-Al、Fe-Co-Ni、Fe-Ni-Al-Zn、Fe-Al-Si等が挙げられる。

【0027】上記強磁性酸化鉄系粉末及び鉄を主体とする強磁性金属粉末では、その形状は針状又は紡錘状であることが好ましい。そしてその長軸長は、好ましくは0.05~0.25 $\mu$ m、更に好ましくは0.05~0.2 $\mu$ mである。また、好ましい針状比は3~20、好ましいX線粒径は130~250Åであり、好ましいBET比表面積は30~70m<sup>2</sup>/gである。

【0028】上記強磁性粉末の保磁力(Hc)は125~200kA/mであることが好ましく、特に135~190kA/mが好ましい。上記範囲内であれば全波長領域でのRF出力が過不足なく得られ、しかもオーバーライト特性も良好となる。

【0029】また、上記強磁性酸化鉄系粉末及び強磁性金属粉末の飽和磁化( $\sigma_s$ )は、120~170Am<sup>2</sup>/kgであることが好ましく、特に130~150Am<sup>2</sup>/kgであることが好ましい。また上記強磁性六方晶系フェライト粉末の飽和磁化は30~70Am<sup>2</sup>/kgであることが好ましく、特に45~70Am<sup>2</sup>/kgであることが好ましい。上記範囲内であれば十分な再生出力が得られる。

【0030】特に、上記強磁性粉末として、保磁力が125~200kA/m、かつ飽和磁化が120~170Am<sup>2</sup>/kgであり、長軸長0.05~0.25 $\mu$ mである鉄を主体とする針状の強磁性金属粉末を用いることが好ましい。

【0031】上記強磁性粉末には、必要に応じて希土類元素や遷移金属元素を含有させることができる。

【0032】上記結合剤の数平均分子量は2,000~200,000であることが好ましい。また、強磁性粉末等の分散性を向上させるために、上記結合剤に水酸基、カルボキシル基又はその塩、スルホン酸基又はその塩、リン酸基又はその塩、ニトロ基又は硝酸エステル基、アセチル基、硫酸エステル基又はその塩、エポキシ基、ニトリル基、カルボニル基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルキルアンモニウム塩基、スルホベタイン、カルボベタイン等のベタイン構造等の分極性の官能基（いわゆる極性基）を含有させてもよい。上記結合剤は、上記強磁性粉末100重量部に対して好ましくは10~40重量部、更に好ましくは15~25重量部使用される。

【0033】上記研磨材としては、例えばアルミナ、シリカ、ZrO<sub>2</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等のモース硬度が7以上の物質の粉末が好ましく用いられる。該研磨材の平均粒径（一次粒子）は、走行時の摩擦係数の低下及び走行耐久性の向上の点から0.03~0.6 $\mu$ mであることが好ましく、0.05~0.3 $\mu$ mであることが更に好ましい。上記研磨材は、上記強磁性粉末100重量部に対して、好ましくは2~20重量部、更に好ましくは5~15重量部用いられる。

【0034】上記カーボンブラックは、磁気記録媒体の

帯電防止剤や固体潤滑剤として用いられるものである。該カーボンブラックとしては、平均粒径（一次粒子）が10～350nm（特に15～60nm）のカーボンブラックを用いることが好ましい。また、該カーボンブラックとして、平均粒径の異なる二種以上のカーボンブラックを組み合わせ用いることもできる。上記カーボンブラックは、上記強磁性粉末100重量部に対して、好ましくは0.1～10重量部、更に好ましくは0.1～5重量部用いられる。

【0035】上記潤滑剤としては、一般に脂肪酸及び脂肪酸エステルが用いられる。上記脂肪酸としては、例えば、カプロン酸、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、リノレン酸、オレイン酸、エライジン酸、ベヘン酸、マロン酸、コハク酸、マレイン酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、1,12-ドデカンジカルボン酸、オクタンジカルボン酸等が挙げられる。一方、上記脂肪酸エステルとしては、例えば、上記脂肪酸のアルキルエステル等が挙げられ、総炭素数12～40のものが好ましい。上記潤滑剤は、上記強磁性粉末100重量部に対して、好ましくは0.5～10重量部、更に好ましくは0.5～5重量部用いられる。

【0036】上記硬化剤としては、一般に、日本ポリウレタン工業（株）製のコロネートL（商品名）に代表されるイソシアネート系硬化剤やアミン系硬化剤が用いられる。該硬化剤は、上記強磁性粉末100重量部に対して、好ましくは6重量部以下、更に好ましくは5重量部以下用いられる。

【0037】なお、上記上層磁性層には、上述の成分の他に、磁気記録媒体に通常用いられている分散剤、防錆剤、防霉剤等の各種添加剤を必要に応じて添加することもできる。

【0038】上層磁性層は、上述の各成分を溶剤に分散させた磁性塗料（上層の磁性塗料）を下層上に塗布することによって形成されている。該溶剤としては、ケトン系の溶剤、エステル系の溶剤、エーテル系の溶剤、芳香族炭化水素系の溶剤及び塩素化炭化水素系の溶剤等が挙げられる。上記磁性塗料における該溶剤の配合量は、該磁性塗料に含まれる上記強磁性粉末100重量部に対して、好ましくは80～500重量部、更に好ましくは100～350重量部である。

【0039】上記磁性塗料（上層の磁性塗料）を調製するには、例えば、強磁性粉末及び結合剤を溶剤の一部と共にナウターミキサー等に投入し予備混合して混合物を得、この混合物を連続式加圧ニーダー等により混練し、次いで上記溶剤の一部で希釈し、サンドミル等を用いて分散処理した後、潤滑剤等の添加剤を混合して、濾過し、更に硬化剤や上記溶剤の残部を混合する方法等を挙げることができる。

【0040】上記上層の磁性塗料から形成された上層磁性層の保磁力は、好ましくは135～260kA/mであり、更に好ましくは135～190kA/mである。また、飽和磁束密度（Bs）は再生出力の向上の点から好ましくは0.3～0.5T、更に好ましくは0.3～0.4Tである。更に、上層磁性層における角形比（Sq）は、後述する実施例から明らかなように、好ましくは0.7～1、更に好ましくは0.85～1となる。なお、特に断らない限り、上層磁性層に関する保磁力、飽和磁束密度及び角形比は、長手方向についてのものである。

【0041】上記上層の磁性塗料から形成された上層磁性層の乾燥厚みは、磁気記録媒体の耐久性と電磁変換特性のバランスの点から0.3μm以下、好ましくは0.01～0.25μmである。

【0042】次に、下層について説明する。下層に用いられる上記強磁性粉末としては、上層磁性層に用いられる強磁性酸化鉄系粉末、鉄を主体とする強磁性金属粉末及び強磁性六方晶系フェライト粉末等と同様の特性又は性状のものが用いられる。

【0043】これらの強磁性粉末の中でも板面に対して垂直な方向に磁化容易軸を有する平板状の六方晶系強磁性粉末が好ましく用いられる。これを用いると、特にSFDが小さく、磁化遷移が急峻でかつノイズが小さい下層を構成でき、より効果的に上層磁性層の磁化遷移領域を鋭くすることができる。該六方晶系強磁性粉末としては、六方晶系強磁性フェライト粉末、例えば、六角板状のバリウムフェライト及びストロンチウムフェライト並びにそれらのFe原子の一部がTi、Co、Ni、Zn、V等の原子で置換されたもの等が好ましく用いられる。これらの中でも、六角板状のバリウムフェライトのFe原子の一部がCo、Zn、Ni、V及びTiで置換されているもの等が好ましい。また、使用に際しては、それらのうちの一種を単独で使用することもできるし、二種以上を併用することもできる。また、該六方晶系強磁性粉末のうち、そのFe原子の一部が上記原子で置換されたものにおいては、該Fe原子の置換率が、0.1～50重量%であることが好ましく、1～30重量%であることが更に好ましい。

【0044】上記六方晶系強磁性粉末は、その保磁力（Hc）が135～260kA/m、飽和磁化（σs）が30～70Am<sup>2</sup>/kgであり、特に保磁力が135～240kA/mで、飽和磁化が45～70Am<sup>2</sup>/kgであることが好ましい。保磁力や飽和磁化が該範囲であれば、下層の短波長記録が良好となり、ひいては中域～高域の出力特性が良好となるからである。

【0045】また、上記六方晶系強磁性粉末における板面の最も長い径（以下、「板径」という）は、好ましくは10～90nm、更に好ましくは10～80nmであり、板径と板面の最も短い径との比（以下、「板状比」

という)は好ましくは2~10、更に好ましくは2~7である。更に、上記六方晶系強磁性粉末のBET比表面積は30~70m<sup>2</sup>/gであることが好ましい。こうすることで上層磁性層と下層の界面でのノイズが小さく、エラーレートが低くなるという効果が得られる。

【0046】上記六方晶系強磁性粉末には、必要に応じて稀土類元素や遷移金属元素を含有させることができ、また、上層磁性層に含まれる上記強磁性粉末に施される表面処理と同様の処理を施してもよい。

【0047】上記下層には、非磁性粉末、研磨材、カーボンブラック、潤滑剤及び硬化剤を含有してもよい。これら各成分は特開平9-35246号公報に記載のものを使用できる。上記非磁性粉末としては、非磁性の酸化鉄(ベンガラ)、酸化チタン、窒化ホウ素等が好ましく用いられる。これら非磁性粉末は単独で又は二種以上を混合して用いてもよい。上記非磁性粉末の形状は、球状、板状、針状、無定形の何れでもよい。その大きさは球状、板状、無定形のものにおいては5~200nmであることが好ましく、針状のものにおいては長軸長が20~300nmで針状比が3~20であることが好ましい。上記非磁性粉末は、上記強磁性粉末100重量部に対して、好ましくは50~1000重量部、更に好ましくは80~400重量部用いられる。上述した各種非磁性粉末には、必要に応じて、上記強磁性粉末に施される表面処理と同様の処理を施してもよい。

【0048】下層に任意に配合される各成分の好ましい配合量は、上記強磁性粉末及び上記非磁性粉末の合計量100重量部に対して、それぞれ以下の通りである。特に、本発明においては、下層における上記強磁性粉末の配合比率が低くてすむので、骨材効果のある研磨材や、潤滑剤を相対的に多く配合できる。その結果、磁気記録媒体の耐久性が向上するという効果も併せて奏される。

- ・研磨材：1~20重量部、特に5~15重量部
- ・カーボンブラック：0.5~20重量部、特に1~10重量部
- ・潤滑剤：1~10重量部、特に1~6重量部
- ・硬化剤：10重量部以下、特に5重量部以下

【0049】下層は、上述の各成分を溶剤に分散させた磁性塗料(下層の磁性塗料)を支持体上に塗布することによって形成されている。該溶剤としては、上層の磁性塗料と同様のものを用いることができる。下層の磁性塗料における該溶剤の配合量は、該下層の磁性塗料に含ま\*

<上層の磁性塗料>

・強磁性粉末

100部

(鉄を主体とする針状の強磁性金属粉末、長軸長：0.15μm、Hc：143

kA/m、σs：120Am<sup>2</sup>/kg、BET比表面積：58m<sup>2</sup>/g)

・スルホン酸基含有塩化ビニル系共重合体(結合剤) 12部

[日本ゼオン製のMR110(商品名)]

・スルホン酸基含有ポリウレタン樹脂(結合剤) 8部

[東洋紡製のUR8300(商品名)]

\*れる上記強磁性粉末及び上記非磁性粉末の合計量100重量部に対して、好ましくは80~500重量部、更に好ましくは100~350重量部である。

【0050】なお、下層に関して特に説明しなかった点については、上層磁性層に関して詳述した説明が適宜適用される。

【0051】次に、本発明における一般的事項について説明する。支持体を構成する材料としては、特開平9-35246号公報に記載のものが使用できる。

【0052】支持体の厚さには特に制限はなく、磁気記録媒体の用途・形態等に応じて適宜選択でき、例えばディスクの形態で用いる場合には2~100μmが好ましく、2~76μmが更に好ましい。テープ形状の場合には1~10μmが好ましく、1~6μmが更に好ましい。

【0053】支持体の裏面に必要に応じて設けられるバックコート層は、カーボンブラック及び結合剤を含む公知のバックコート塗料を特に制限なく用いて形成することができる。厚さは0.01~0.7μmであり、0.05~0.5μmが好ましい。

【0054】次に、本発明の磁気記録媒体を製造する方法としては特開平9-35246号公報に記載の方法を適用できる。

【0055】本発明の磁気記録媒体は、8mmビデオテープやDATテープ、DDSテープ、DLTテープ、DVCTテープ等の磁気テープ、或いはフレキシブルディスクのような磁気ディスク等として好適であるが、その他の磁気記録媒体としても適用することもできる。

【0056】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明すると共にその有効性を例証する。しかしながら、本発明の範囲はかかる実施例に制限されるものではない。なお、以下の例中、「部」は特に断らない限り「重量部」を意味する。

【0057】〔実施例1〕下記の配合成分(硬化剤を除く)を、それぞれニーダーにて混練し、次いで攪拌機にて分散し、更にサンドミルにて微分散し、1μmのフィルターにて濾過後、硬化剤を最後に添加して、下記組成の下層及び上層の磁性塗料ならびにバックコート塗料をそれぞれ調製した。

【0058】

11

12

- ・研磨材 8部
- ( $\alpha$ -アルミナ、一次粒子の平均粒径： $0.3\mu\text{m}$ )
- ・カーボンブラック（一次粒子の平均粒径： $30\text{nm}$ ） 2部
- ・ブチルステアレート（潤滑剤） 2部
- ・硬化剤 4部
- [日本ポリウレタン工業（株）製のコロネートL（商品名）]
- ・メチルエチルケトン（溶剤） 100部
- ・トルエン（溶剤） 60部
- ・シクロヘキサノン（溶剤） 100部

【0059】

10

## &lt;下層の磁性塗料&gt;

- ・強磁性粉末 60部
- (微小平板状の六方晶系バリウムフェライト、板径： $30\text{nm}$ 、板径比：5、 $H_c$ ： $147\text{kA/m}$ 、 $\sigma_s$ ： $55\text{Am}^2/\text{kg}$ 、BET比表面積： $38\text{m}^2/\text{g}$ )
- ・非磁性粉末 40部
- ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、長軸長： $0.2\mu\text{m}$ 、BET比表面積： $40\text{m}^2/\text{g}$ )
- ・スルホン酸基含有塩化ビニル系共重合体（結合剤） 12部
- [日本ゼオン製のMR110（商品名）]
- ・スルホン酸基含有ポリウレタン樹脂（結合剤） 8部
- [東洋紡製のUR8300（商品名）]
- ・研磨材 5部
- ( $\alpha$ -アルミナ、一次粒子の平均粒径： $0.3\mu\text{m}$ )
- ・カーボンブラック（一次粒子の平均粒径： $30\text{nm}$ ） 2部
- ・ブチルステアレート（潤滑剤） 2部
- ・硬化剤 4部
- [日本ポリウレタン工業（株）製のコロネートL（商品名）]
- ・メチルエチルケトン（溶剤） 100部
- ・トルエン（溶剤） 60部
- ・シクロヘキサノン（溶剤） 100部

【0060】

## &lt;バックコート塗料&gt;

- ・カーボンブラック 40部
- (一次粒子の平均粒子径： $18\text{nm}$ )
- ・カーボンブラック 1.5部
- (一次粒子の平均粒子径： $75\text{nm}$ )
- ・ポリウレタン樹脂（結合剤） 50部
- [日本ポリウレタン工業（株）製のニッポラン2301（商品名）]
- ・ニトロセルロース（結合剤） 30部
- [旭化成工業（株）製のCelnova BTH 1/2（商品名）]
- ・硬化剤 4部
- [武田薬品工業（株）製のポリイソシアネート、D-250N（商品名）]
- ・銅フタロシアニン 5部
- ・潤滑剤（ステアリン酸） 1部
- ・メチルエチルケトン（溶剤） 140部
- ・トルエン（溶剤） 140部
- ・シクロヘキサノン（溶剤） 140部

【0061】厚さ $5\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムの表面に下層の磁性塗料及び上層の磁性塗料を、下層及び上層磁性層の乾燥厚みがそれぞれ

所定の厚み（ $0.4\mu\text{m}$ 及び $0.25\mu\text{m}$ ）となるように、ウェット・オン・ウェット方式により同時重層塗布を行い、それぞれの塗膜を形成した。次いで、これらの



塗膜が湿润状態のうちに398kA/mのソレノイド中を通過させ磁場配向処理を行い、30～100℃にて乾燥処理を行った後、巻き取った。この際、ソレノイドを通過してから乾燥処理中に、磁場配向状態が変化しないようにソレノイド通過後の風量を調整した。次いで、80℃、300kg/cmの条件でカレンダー処理を行い、下層及び上層磁性層を形成した。引き続き、上記支持体の反対側の面上にバックコート塗料を乾燥厚みが0.5μmになるように塗布し、90℃にて乾燥してバックコート層を形成し、巻き取った。その後、50℃下にて16時間エージング処理を行った。最後に、3.81mm幅にスリットして磁気テープを得た。

【0062】〔実施例2～6、比較例1～4及び参考例1～2〕下層の塗料に含まれる強磁性粉末の種類ならびに該強磁性粉末及び非磁性粉末の配合部数を表1に示すようにする以外は、実施例1と同様にして磁気テープを得た。また、下層の厚みを2.0μmとした参考例1～2も作成した。

【0063】実施例1～6、比較例1～4及び参考例1～2で得られた磁気テープについて、下層及び上層磁性層の磁気特性を下記の方法で測定した。その結果を下層及び上層磁性層の膜厚と共に表2に示す。

#### 【0064】＜磁気特性の測定＞

##### ・下層

得られた磁気テープの上層磁性層側を樹脂で固めた後、バックコート層側から研磨を行い、バックコート層、PETフィルム、下層を取り除いた。次いで、所定寸法に打ち抜き、理研電子製VSM-BHVを用いて、外部磁場796kA/mにて測定した。

##### ・上層磁性層

得られた磁気テープを研磨して下層を取り除いた後、所定寸法に打ち抜き、理研電子製VSM-BHVを用いて、外部磁場796kA/mにて測定した。

【0065】実施例1～6、比較例1～4及び参考例1～2で得られた磁気テープの性能を評価するために、下記の方法で再生出力及びブロックエラーレート（BER）を測定した。その結果を表2に示す。

【0066】＜再生出力の測定＞得られた磁気テープをDAT用カセットに装填し、測定用DATカセットテープを得た。得られた測定用DATカセットテープの再生出力をMedia Logic製の磁気テープ評価機「ML4500」にて測定した。測定は周波数1MHzから7MHzまでの間で1MHzおきに行った。市販のDATをレファレンスとして用い、これを0dBとした。

【0067】＜ブロックエラーレート（BER）の測定＞ヒューレットパッカード製DDSドライブを使用したブロックエラーレートを測定した。

#### 【0068】

【表1】

下層用塗料	A	B	C	D	E	F	G	H
	種類	種類	種類	種類	種類	種類	種類	種類
磁性粉末	60	70	100	BaFe-(B)	70	BaFe-(B)	100	-
非磁性粉末	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	40	30	-	30	30	80	0	100

BaFe-(A) : バリウムフェライト、板径30nm、板径比5、Hc147kA/m、σs55Am/kg、S<sub>BET</sub>38m<sup>2</sup>/g

BaFe-(B) : バリウムフェライト、板径95nm、板径比9、Hc135kA/m、σs47Am/kg、S<sub>BET</sub>30m<sup>2</sup>/g

γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 長軸長0.20μm、軸比8、Hc155kA/m、σs120Am/kg、S<sub>BET</sub>52m<sup>2</sup>/g

Co-α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 長軸長0.25μm、軸比7、Hc110kA/m、σs90Am/kg、S<sub>BET</sub>49m<sup>2</sup>/g

#### 【0069】

【表2】



	上層磁性層				下層						RF出力 (dB)							BER $\times 10^{-4}$
	Hc (kA/m)	Bs (T)	Sq (長手)	膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	塗料	Hc (kA/m)	Br (T)	Sq (長手)	SFD	膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	1	2	3	4	5	6	7	
比較例	1	147	0.39	0.91	0.25	A	151	0.06	0.83	0.28	0.40	0.4	0.6	0.8	0.9	1.2	2.5	2.0
	2	147	0.39	0.91	0.15	A	151	0.06	0.83	0.28	0.40	0.3	0.4	0.4	1.0	1.5	3.4	2.0
	3	147	0.39	0.91	0.25	B	149	0.10	0.85	0.25	0.40	0.2	0.2	0.4	0.8	1.5	2.0	1.0
	4	147	0.39	0.91	0.15	C	155	0.16	0.88	0.23	0.20	1.0	1.1	1.3	1.5	1.7	2.7	5.0
	5	147	0.39	0.86	0.3	D	143	0.06	0.85	0.35	0.40	0.2	0.2	0.1	0	-0.1	-0.3	10.0
	6	147	0.39	0.86	0.3	E	120	0.35	0.81	0.38	0.40	0.5	0.6	0.2	0.1	-0.1	-0.5	9.0
実施例	1	147	0.39	0.91	0.25	F	100	0.03	0.83	0.39	0.40	0.7	0.8	0.0	-0.5	-1.0	-2.0	30.0
	2	147	0.39	0.91	0.25	E	105	0.30	0.75	0.39	0.40	1.0	0.0	-0.5	-1.0	-1.5	-2.3	70.0
	3	147	0.39	0.91	0.25	G	140	0.39	0.91	0.43	0.40	0.5	0.3	-0.5	-1.0	-1.5	-2.0	90.0
	4	147	0.39	0.91	0.25	H	-	-	-	-	-	0.1	0.2	0.1	0	-0.3	-0.8	20.0
参考例	1	147	0.39	0.91	0.25	G	140	0.37	0.91	0.41	2.0	0.3	0.1	0	-0.5	-0.7	-1.3	10.0
	2	147	0.39	0.91	0.25	H	-	-	-	-	2.0	0.3	0.2	0.5	0.6	0.7	1.5	7.0

【0070】表2に示す結果から明らかなように、実施例1～6の磁気テープは、比較例1～4の磁気テープに比して低域から高域に亘り高出力が得られることが判る。特に、実施例1～4は高域における出力特性が高いことが判る。また、実施例1～6の磁気テープは、比較例1～4の磁気テープに比してエラーレートが小さいことが判る。また、参考例1～2は下層の厚みを2.0  $\mu\text{m}$  と十分な厚みとしたので、下層の塗料は比較例3～4と同じものにも拘わらず、エラーレートは比較的小さいも

のとなった。また、参考例1～2では、出力、特に高域出力が十分でなく、本発明に係る実施例1～6が下層の厚みと磁気特性を特定したことにより、高域の出力が向上したことを表している。

#### 【0071】

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明によれば、記録周波数全域で高出力が得られ、特に高域での出力特性を改善し、高密度記録に優れ、高容量化に適しており、かつエラーレートの良好な磁気記録媒体が得られる。